

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-208393

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 6/18

H01M 6/22

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-005659

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.2001

(72)Inventor : YOKOYAMA SHIGEYUKI

(54) ELECTROLYTE RETENTION MEMBRANE, ELECTROLYTE RETENTION MEMBRANE WITH BASE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD OF ELECTROLYTE RETENTION MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte retention membrane with enough mechanical strength, and a manufacturing method of an electrolyte retention membrane which can manufacture an electrolyte retention membrane with enough mechanical strength and without wrinkles and ripples.

SOLUTION: The electrolyte retention membrane, made of a porous polymer film having a number of micro holes with maximum pore size of 5  $\mu$  m, can be obtained by a manufacturing method consisting of a process of forming a polymer film by applying polymer solution on the surface of the roughened side of a base material of which one face is roughened, a process of dipping and coagulating the polymer film formed on the surface of the base material in coagulated liquid, and a process of drying the polymer film coagulated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-208393

(P2002-208393A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト*(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 5 H 0 2 1
6/18		6/18	E 5 H 0 2 4
6/22		6/22	C 5 H 0 2 9
10/40		10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2001-5659(P2001-5659)	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成13年1月12日(2001.1.12)	(72)発明者	横山 茂幸 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所電子材料事業部内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解質保持膜、基材付き電解質保持膜、並びに電解質保持膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 十分な機械的強度を有する電解質保持膜を提供する。十分な機械的強度を有するとともに、皺や波打ち等のない電解質保持膜を製造することが可能な電解質保持膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の電解質保持膜は最大孔径が5  $\mu$ m以下の多数の微細孔を有する多孔質高分子膜からなる。本発明のこの電解質保持膜は、一方の表面が粗面化された基材の該粗面化された側の表面に、高分子溶液を塗布して高分子膜を形成する工程と、前記基材の表面に形成された前記高分子膜を凝固液に浸漬させて凝固する工程と、凝固した前記高分子膜を乾燥する工程とを有する本発明の電解質保持膜の製造方法により得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 最大孔径が 5  $\mu\text{m}$  以下の多数の微細孔を有する多孔質高分子膜からなることを特徴とする電解質保持膜。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の電解質保持膜が基材の一方の表面に付着され、前記基材と前記電解質保持膜とが剥離可能とされたことを特徴とする基材付き電解質保持膜。

【請求項 3】 前記基材が樹脂フィルムからなることを特徴とする請求項 2 に記載の基材付き電解質保持膜。

【請求項 4】 前記基材の前記電解質保持膜側の表面が粗面化されていることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の基材付き電解質保持膜。

【請求項 5】 少なくとも一方の表面が粗面化された基材の該粗面化された側の表面に、高分子溶液を塗布して高分子膜を形成する工程と、前記基材の表面に形成された前記高分子膜を凝固液に浸漬させて凝固する工程と、凝固した前記高分子膜を乾燥する工程とを有することを特徴とする電解質保持膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体電解質電池のセパレータとして好適な電解質保持膜、及び固体電解質電池を製造する際に用いて好適な基材付き電解質保持膜、並びに電解質保持膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 小型で高出力、高エネルギー密度の電池として、リチウム電池等の非水電解質電池が開発されている。一般に、非水電解質電池では、正極と負極との間に、正極と負極とが接触して短絡することを防止するためのセパレータを配置し、セパレータに電解質を保持させる構造が採用されているが、近年、電解質として液状の電解質を用いない固体電解質電池が注目されている。固体電解質電池では液状の電解質を使用しないため、漏液する恐れがない、電池形状の自由度が高い、電池の薄型化を図ることができる、電池のエネルギー密度を向上できる等の利点を有している。

【0003】 固体電解質電池の中でも、電解質のイオン伝導度を向上するために、電解質としてイオン伝導性を有する高分子を用いたポリマー電解質電池が注目されている。また、このようなポリマー電解質電池の中でも、特に、電解質の解離度を高め、高分子の分子運動を促進させるために、電解質溶媒等の可塑剤を添加してゲル状化させた電解質（ゲルポリマー電解質）を用いたゲルポリマー電解質電池が注目されている。ゲルポリマー電解質電池は、例えば特開平 9-22727 号公報等に開示されている。

【0004】 このような固体電解質電池に備えられ、固体電解質を保持するセパレータ（電解質保持膜）は、特

開平 9-293519 号公報等に開示されているように、従来、表面が平滑な基材の表面に、高分子を所定の有機溶媒に溶解させた高分子溶液を塗布して高分子膜を形成した後、この高分子膜を基材とともに、水等の凝固液に浸漬して高分子膜を凝固させ、最後に高分子膜を乾燥することにより製造されている。

【0005】 この製造方法においては、高分子膜を凝固する際に、高分子膜中の有機溶媒が凝固液中に流出し、一方、高分子に対して非溶媒である凝固液が高分子膜中に侵入することにより、高分子膜が熱力学的に不安定な状態になる。その結果、高分子濃厚相と高分子希薄相とに相分離し、高分子濃厚相がゲル状化して凝固する。そして、高分子膜を乾燥した後、高分子希薄相であった箇所が細孔となる。

【0006】 高分子膜を凝固する際の上記反応は、高分子膜中において基材の反対側（凝固液に接触する側）から進行するため、高分子膜中において基材の反対側には均一な孔径を有する微細孔が多数形成される。一方、高分子膜中において基材側（凝固液に接触しない側）には有機溶媒が残存しやすく、基材の反対側に比較して高分子濃度が低くなり、ポリマー濃厚相が形成されにくくなるため、孔径が大きく不均一な細孔が多数形成される。そのため、従来の固体電解質電池用の電解質保持膜は、特開平 9-293519 号公報等に開示されているように、均一な微細孔が多数形成された表皮層と、孔径が大きく不均一な細孔が多数形成された多孔質層とから構成されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の固体電解質電池用の電解質保持膜では、多孔質層を構成する細孔の平均孔径が 10~30  $\mu\text{m}$  程度と大きく、多孔質層中に大きな空隙が形成されているため、十分な機械的強度を有していないという問題があった。また、上記従来の固体電解質電池用の電解質保持膜の製造方法では、基材の表面に形成した高分子膜を凝固液中に浸漬して凝固する際に、基材と高分子膜とが剥離しやすく、その結果、得られる電解質保持膜に皺や波打ちが生じることがあった。皺や波打ちが生じた電解質保持膜をセパレータとしてそのまま使用すると、負極あるいは正極とセパレータとの密着性が低下し、電池のエネルギー密度が低下する恐れがある。そのため、電解質保持膜に皺や波打ちが生じた場合には、電池を製造する直前に、電解質保持膜を引き延ばす工程が必要となり、電池の生産効率が低下していた。

【0008】 以上の問題は特に、固体電解質電池用の膜厚の薄い電解質保持膜において顕著な問題であるが、いかなる電解質保持膜においても同様に生じる問題である。そこで、本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、十分な機械的強度を有する電解質保持膜及び基材付き電解質保持膜を提供することを目的とする。また、十

10

20

30

40

50

分な機械的強度を有するとともに、皺や波打ち等のない電解質保持膜を製造することが可能な電解質保持膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電解質保持膜は、最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を有する多孔質高分子膜からなることを特徴とする。本発明者は、このように膜全体に渡って、最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を形成することにより、空隙の大きい箇所をなくことができ、十分な機械的強度を有する電解質保持膜を提供することができることを見出した。

【0010】また、搬送等により電解質保持膜が損傷されることを防止するために、電池の製造に際し、電解質保持膜を基材により補強した基材付き電解質保持膜を用い、製造直前に基材から電解質保持膜を剥離することが望ましい。本発明の基材付き電解質保持膜は、上記本発明の電解質保持膜が基材の一方の表面に付着され、前記基材と前記電解質保持膜とが剥離可能とされたことを特徴とする。

【0011】また、本発明の基材付き電解質保持膜において、前記基材が樹脂フィルムからなることが望ましい。このように樹脂フィルムからなる基材を用いることにより、高分子膜からなる電解質保持膜と基材との親和性を向上することができる。その結果、電解質保持膜と基材との密着性を向上することができ、搬送時等において、電解質保持膜が基材から剥離することを防止することができる。また、樹脂フィルムは柔軟性を有するため、ガラス等を基材とする場合に比較して形状の自由度が高く、電解質保持膜を基材とともにロール状に巻いて搬送、保管するなどが可能になる。

【0012】また、基材の電解質保持膜側の表面が粗面化されていることが望ましく、このように、基材の電解質保持膜側の表面を粗面化することにより、基材と電解質保持膜との密着性をより向上することができる。また、本発明者は、このような基材を用いることにより、基材表面に、最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を有する多孔質高分子膜からなる本発明の電解質保持膜を容易に形成することができることを見出した。

【0013】以下、本発明の電解質保持膜の製造方法について説明する。本発明の電解質保持膜の製造方法は、少なくとも一方の表面が粗面化された基材の該粗面化された側の表面に、高分子溶液を塗布して高分子膜を形成する工程と、前記基材の表面に形成された前記高分子膜を凝固液に浸漬させて凝固する工程と、凝固した前記高分子膜を乾燥する工程とを有することを特徴とする。

【0014】本発明者は、このように、基材の粗面化された側の表面に高分子膜を形成することにより、高分子膜と基材との密着性を向上することができ、高分子膜を凝固液に浸漬して凝固する際に、高分子膜が基材から剥離する恐れがなく、皺や波打ち等が発生することを防止

できることを見出した。また、本発明の製造方法は、高分子膜を凝固する際に、高分子膜が基材から剥離する恐れがないため、作業性にも優れている。

【0015】また、基材の粗面化された側の表面に高分子膜を形成した後、凝固することにより、高分子膜中において、基材の反対側のみならず、基材側にも最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を形成することができることを見出した。これは、高分子膜と基材との密着性を向上できる結果、高分子膜の凝固液中の浸漬時間を長く設定することができ、高分子膜中の相分離反応を膜全体に渡って進行させることができ、及び高分子膜中において基材側に形成される高分子濃厚相や高分子希薄相の大きさや形状が、粗面化された基材の表面形状の影響を受けて、微細かつ均一になることによるものと思われる。

【0016】このように、本発明の製造方法によれば、上記本発明の電解質保持膜を容易に製造することができる。さらに、本発明の製造方法によれば、電解質保持膜を基材の表面上に直接形成するため、上記本発明の基材付き電解質保持膜を容易に得ることができる。なお、本発明の電解質保持膜は基材付き電解質保持膜を製造した後、基材を剥離することにより得られる。また、本発明の製造方法により製造される電解質保持膜は皺や波打ち等がないため、電池に装着した際に負極及び正極との密着性に優れ、電池のエネルギー密度を向上することができる。また、電池を製造する直前に、電解質保持膜を引き延ばす工程が不要になるため、電池の生産効率を向上することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。【電解質保持膜】はじめに、本発明の電解質保持膜の構造について説明する。本発明の電解質保持膜は、最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を有する多孔質高分子膜からなることを特徴とする。なお、本発明の電解質保持膜において、最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔が膜全体に渡って形成されている。特に、一方の表面及び表面近傍には $5\mu\text{m}$ 以下の微細孔が形成され、それ以外の部分には $3\mu\text{m}$ 以下の微細孔が形成された膜構造のものが好ましい。本発明の電解質保持膜の膜厚は特に限定されるものではないが、例えば、固体電解質電池のセパレータ用では、 $15\sim 30\mu\text{m}$ 程度である。

【0018】電解質保持膜を構成する高分子物質としては、電解質保持膜の材料として公知の高分子物質を用いることができる。例えば、固体電解質電池用の電解質保持膜の材料としては、光重合性のモノマーであるエチレンオキシドを含むアクリレートと多官能のアクリレートとの重合体、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フ

ッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン(CTFE)共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等のフッ化ビニリデンと含フッ素モノマーとの共重合体またはゴムなどが好適である。これらの中でも特にポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体が電解質保持特性に優れるため好適である。

【0019】本発明によれば、このように膜全体に渡って、最大孔径が5 $\mu$ m以下の多数の微細孔を形成する構成を採用したので、空隙の大きい箇所をなくすことができ、十分な機械的強度を有する電解質保持膜を提供することができる。なお、本発明の電解質保持膜は、特に、ポリマー電解質等の固体電解質を保持する膜厚の薄い電解質保持膜として好適であるが、本発明はこれに限定されるものではなく、液状の電解質を保持する電解質保持膜にも適用することができる。

【0020】[基材付き電解質保持膜]電池の製造に際し、搬送等により電解質保持膜が損傷されることを防止するために、基材付き電解質保持膜を用いることが望ましい。次に、本発明の基材付き電解質保持膜の構造について説明する。本発明の基材付き電解質保持膜は、上記本発明の電解質保持膜を基材の一方の表面に付着させ、かつ、基材と電解質保持膜とを剥離可能としたものである。

【0021】基材としては、公知の樹脂フィルム、ガラス等を使用することができ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート(PET)、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリアリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート(PC)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリスチレン(PS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリアミド、ポリアセタール(POM)、ポリフェニレンテレフタレート(PPE)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルアミド(PEI)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリイミド(PI)、ポリメチルペンテン(PMP)、ポリテトラフルオロエチレン等の各種樹脂フィルムや、石英ガラス、ソーダガラス等のガラスなどを例示することができる。

【0022】これらの中でも特に樹脂フィルムが好ましく、樹脂フィルムからなる基材を用いることにより、高分子膜からなる電解質保持膜と基材との親和性を向上す

ることができるので、電解質保持膜と基材との密着性を向上することができ、搬送時等において、電解質保持膜が基材から剥離することを防止することができる。また、樹脂フィルムは柔軟性を有するため、ガラス等を基材とする場合に比較して形状の自由度が高く、電解質保持膜を基材とともにロール状に巻いて搬送、保管するなどが可能になる。

【0023】また、本発明において、基材の電解質保持膜側の表面が粗面化されていることが望ましく、電解質保持膜側の表面の、JIS B0601に基づく十点平均粗さ(Rz)が0.7~1.3 $\mu$ mであることが望ましい。このように、基材の電解質保持膜側の表面を粗面化することにより、基材と電解質保持膜との密着性をより向上することができる。また、詳細については後述するが、表面が粗面化された基材を用いることにより、基材表面に、最大孔径が5 $\mu$ m以下の多数の微細孔を有する多孔質高分子膜からなる本発明の電解質保持膜を容易に形成することができる。

【0024】[電解質保持膜の製造方法]次に、上記本発明の電解質保持膜を製造する方法について説明する。

なお、以下に記載の本発明の電解質保持膜の製造方法は、本発明の電解質保持膜を製造する方法として好適なものであるが、本発明の電解質保持膜を製造する方法は以下に記載のものに限定されるものではない。本発明の電解質保持膜の製造方法は、少なくとも一方の表面が粗面化された基材の該粗面化された側の表面に、高分子溶液を塗布して高分子膜を形成する工程(a)と、基材の表面に形成された高分子膜を凝固液に浸漬させて凝固する工程(b)と、凝固した高分子膜を乾燥する工程(c)とを有することを特徴とする。

【0025】以下、各工程について詳述する。

1. 工程(a): 基材の粗面化された側の表面に高分子膜を形成する工程

(a-1) 基材の粗面化処理

少なくとも一方の表面が粗面化された基材を作製する方法としては、表面が平滑な基材の表面をサンドブラスト法やエンボス法等により直接粗面化する方法、表面が平滑な基材の表面に、シリカ粒子等の無機フィラーや、樹脂粒子等の有機フィラーを含有する樹脂等からなる粗面化層を形成する方法、表面が平滑な基材の表面に多孔質膜を形成する方法等を挙げることができる。

【0026】なお、サンドブラスト法を用いた場合には打ち付ける粒子の大きさや、粒子数、処理時間等により表面粗さを制御することができる。また、粗面化層を形成する場合には、粗面化層に含有させるフィラーの大きさや密度を制御することにより表面粗さを制御することができる。また、多孔質膜を形成する場合には、多孔質膜の細孔径を制御することにより、表面粗さを制御することができる。これらの方法では基材の一方の表面のみが粗面化される。これに対して、エンボス法を用いた場

合には、基材よりも硬い部材を用いて基材表面の多数の箇所を押圧することにより、基材を変形させて粗面化するため、基材の両面が粗面化される。なお、エンボス法を用いた場合には、用いる部材や押圧箇所の密度を制御することにより表面粗さを制御することができる。

【0027】この工程において、粗面化する側の表面の十点平均粗さ(Rz)が0.7~1.3 $\mu\text{m}$ となるように、粗面化を制御することが好ましい。十点平均粗さ(Rz)が0.7 $\mu\text{m}$ 未満では、後の工程(b)において、高分子膜が基材から剥離しやすくなり、得られる電解質保持膜に皺や波打ち等が発生する恐れがある。また、得られる電解質保持膜が不均一になり、内部に大きな空隙が形成されやすくなるため機械的強度が低下する恐れもある。また、十点平均粗さ(Rz)が1.3 $\mu\text{m}$ を超えた場合には、得られる電解質保持膜の細孔径が大きくなり、機械的強度が低下する恐れがある。

【0028】(a-2)高分子膜の形成

電解質保持膜を構成する高分子物質をジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の所定の有機溶媒に溶解させて高分子溶液を調製した後、この高分子溶液を、上記(a-1)で得られた基材の粗面化された側の表面にキャスト法などにより塗布し、高分子膜を形成する。なお、高分子溶液を調製する際に用いる有機溶媒は上述のものに限定されるものではなく、高分子物質を溶解できるものであればいかなる溶媒を用いてもよいが、特に、ジメチルアセトアミドが膜全体に渡って5 $\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を容易に形成することができるため好ましい。

【0029】高分子溶液中の高分子物質の濃度は5~30重量%とすることが好ましい。高分子物質の濃度が5重量%未満の場合には、粘度が低くなりすぎて、基材表面から高分子溶液が流出し高分子膜が形成されにくくなる。一方、30重量%を超えた場合には、基材表面にキャスト法等により高分子膜を形成する際に、膜厚が不均一になりやすい。

【0030】2. 工程(b): 高分子膜を凝固する工程  
高分子膜を凝固する凝固液としては、高分子物質に対して非溶媒で、かつ高分子膜に含有された有機溶媒と親和性を有する液が使用され、具体的にはイオン交換水等の水や、メタノール、エタノール等のアルコール類などが挙げられる。凝固液の液温は15~40℃程度が好ましい。また、浸漬時間は2~10分が好ましい。本発明では、基材の粗面化された側の表面に高分子膜を形成する方法を採用したので、高分子膜と基材との密着性を向上することができ、高分子膜を凝固液に浸漬して凝固する際に、高分子膜が基材から剥離する恐れがなく、皺や波打ち等が生じることを防止することができる。

【0031】以下、高分子膜を凝固液に浸漬することにより高分子膜が凝固する反応プロセス、及び高分子膜中に細孔が形成される機構について簡単に説明する。高

分子膜を凝固液に浸漬することにより、高分子膜中から有機溶媒が凝固液中に流出し、一方、高分子に対して非溶媒の凝固液が高分子膜中に侵入して、高分子膜が熱力学的に不安定な状態になる。その結果、高分子濃厚相と高分子希薄相とに相分離し、高分子濃厚相がゲル状化して凝固する。これらの反応は高分子膜中において基材の反対側の表面から進行する。また、次の工程(c)で高分子膜を乾燥した後、高分子希薄相であった箇所が細孔となる。

【0032】本発明では、基材の粗面化した側の表面に高分子膜を形成した後、凝固する方法を採用したので、高分子膜と基材との密着性を向上することができ、高分子膜の凝固液中の浸漬時間を必要に応じて60分以上と長く設定することができ、高分子膜中の相分離反応を膜全体に渡って進行させることができる。また、高分子膜中において基材側に形成される高分子濃厚相や高分子希薄相の大きさや形状が、粗面化された基材の表面形状の影響を受けて、微細かつ均一になる。その結果、基材の反対側のみならず、基材側にも、すなわち膜全体に渡って、最大孔径が5 $\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を形成することができる。なお、浸漬時間が2分未満では、高分子膜中の相分離反応が高分子膜中の全体に渡って進行せず、微細孔ができにくくなる。

【0033】また、この工程において、基材の表面に形成した高分子膜を所定の大きさに切断して、切断された個々の高分子膜について凝固液を充填した液槽に浸漬してもよいが、生産効率を向上させるためには、基材の表面に形成した高分子膜を、凝固液を充填した液槽に連続的に供給し、連続的に引き上げることが望ましい。なお、後者の場合には、液槽に浸漬させる高分子膜の長さ、高分子膜の移送速度を制御することにより、浸漬時間を制御することができる。

【0034】3. 工程(c): 乾燥工程

上記工程(b)で凝固した高分子膜を、自然乾燥あるいは熱風を用いた強制乾燥により乾燥することにより、主に高分子希薄相に含有された凝固液と、主に高分子濃厚相に残った有機溶媒とが除去される。そして、高分子膜中において、高分子希薄相であった箇所が細孔となり、高分子濃厚相が高分子として残り、多数の微細孔を有する電解質保持膜が形成される。以上のようにして、本発明の基材付き電解質保持膜を容易に製造することができる。そして、電池の製造直前に基材を剥離することにより、本発明の電解質保持膜を得ることができる。

【0035】本発明の製造方法により得られる電解質保持膜は皺や波打ち等がないため、電池に装着した際に負極及び正極との密着性に優れ、電池のエネルギー密度を向上することができる。また、電池を製造する直前に、電解質保持膜を引き延ばす工程が不要になるため、電池の生産効率を向上することができる。

【0036】



【実施例】以下、本発明に係る実施例、及び従来例について説明する。実施例及び従来例において、製造方法を変えて、基材付き電解質保持膜及び電解質保持膜を製造し、得られた電解質保持膜について評価を行った。実施例、従来例における製造方法と得られた電解質保持膜の評価項目及び評価方法について説明する。

【0037】（実施例）基材としてPETフィルムを用い、基材の一方の表面をサンドブラスト法により粗面化した。粗面化した側の表面の十点平均粗さを、JIS B0601に基づき、小坂研究所社製の三次元粗さ測定器 MODEL SE-3AKを用いて測定したところ、 $1.21\mu\text{m}$ であった。次に、ポリフッ化ビニリデン重合体15gをジメチルアセトアミド90gに溶解させて高分子溶液を調製し、この高分子溶液を上記で得られた基材の粗面化した側の表面にキャスト法により塗布し、高分子膜を形成した。次に、この高分子膜を基材とともに、 $25^{\circ}\text{C}$ の水に10分間浸漬させ、高分子膜を凝固した後、自然乾燥させて、本発明の基材付き電解質保持膜を得た。また、基材を剥離して本発明の電解質保持膜を得た。

【0038】（従来例）従来例として、基材の表面を粗面化せずに直接高分子膜を形成し、ジメチルアセトアミドに代えてN-メチル-2-ピロリドン90gを使用した以外は実施例と同様にして、電解質保持膜を得た。なお、従来例では、高分子膜を水中に浸漬した際に高分子膜が基材から剥離して基材付き電解質保持膜を形成することができなかった。

【0039】（評価項目及び評価方法）

・電子顕微鏡による観察

得られた電解質保持膜を走査電子顕微鏡（SEM）により観察した。

・引っ張り強度

得られた電解質保持膜を横1cm、縦5cmの薄片にして、島津製作所社製コンピュータ計測制御式 精密万能試験機 AGS-100Bを用いて、引っ張り強度を測定した。

【0040】（結果）実施例において得られた電解質保持膜の断面写真を図1、図2に示す。図2は図1の電解質保持膜を拡大したものである。また、実施例において得られた電解質保持膜の表面写真を図3、図4に示す。図3は電解質保持膜の基材側とは反対側の表面、図4は電解質保持膜の基材側の表面を撮影したものである。従来例において得られた電解質保持膜の断面写真を図5～図7に示す。図6、図7は図5の電解質保持膜を拡大したものである。

【0041】図1～図4に示すように、粗面化した基材表面に高分子膜を形成して基材付き電解質保持膜及び電解質保持膜を製造した実施例では、膜全体に渡って最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔が形成された膜構造の電解質保持膜が得られた。これに対し、図5～図7に示

すように、基材の表面を粗面化せず、平滑な基材の表面に直接高分子膜を形成した従来例では、基材の反対側（断面写真の下部）に最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の微細孔が多数形成され、基材側（断面写真の上部）に孔径が $10\sim 30\mu\text{m}$ の大きな細孔が多数形成された膜構造の電解質保持膜が得られた。

【0042】また、実施例では、皺や波打ち等が形成されない良好な電解質保持膜を形成することができ、得られた電解質保持膜を基材に付着させたままロール状に巻くことができた。これに対して、従来例では、高分子膜を水中に浸漬させた際に、高分子膜が基材から剥離し、乾燥後に得られた電解質保持膜は皺が多数ある波状のものであった。

【0043】また、実施例、従来例において得られた電解質保持膜の引っ張り強度を測定したところ、実施例では $163\text{g}/\text{cm}$ と高い引っ張り強度が得られたのに対し、従来例では $116\text{g}/\text{cm}$ と、実施例に比較して引っ張り強度が低かった。このように、本発明の電解質保持膜は機械的強度が優れていることが判明した。

【0044】以上の結果から、本発明の製造方法によれば、十分な機械的強度を有するとともに、皺や波打ち等のない電解質保持膜を得ることができることが判明した。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、膜全体に渡って最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を形成する構成としたので、十分な機械的強度を有する電解質保持膜及び基材付き電解質保持膜を提供することができる。また、本発明の電解質保持膜の製造方法によれば、基材の粗面化された側の表面に高分子膜を形成することにより、高分子膜と基材との密着性を向上することができ、高分子膜を凝固する際に、高分子膜が基材から剥離する恐れがなく、得られる電解質保持膜に皺や波打ち等が生じることを防止することができる。また、基材の粗面化された側の表面に高分子膜を形成し、凝固することにより、高分子膜中において、基材の反対側のみならず、基材側にも最大孔径が $5\mu\text{m}$ 以下の多数の微細孔を形成することができ、容易に本発明の電解質保持膜を形成することができる。また、本発明の製造方法により製造される電解質保持膜は、皺や波打ち等がないため、負極及び正極との密着性が優れており、電池のエネルギー密度を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明に係る実施例において得られた電解質保持膜の断面写真である。

【図2】 図2は、本発明に係る実施例において得られた電解質保持膜の断面写真である。

【図3】 図3は、本発明に係る実施例において得られた電解質保持膜の表面写真である。

【図4】 図4は、本発明に係る実施例において得られ



た電解質保持膜の表面写真である。

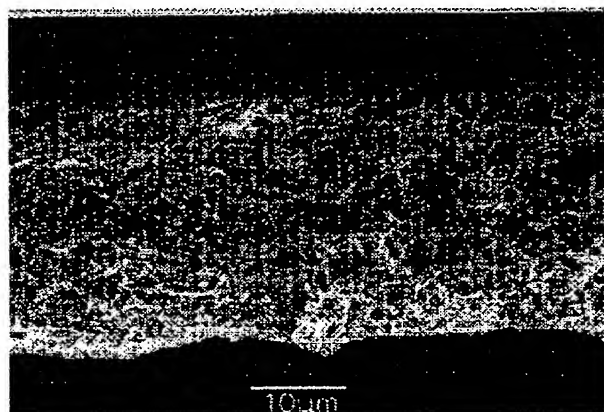
【図5】 図5は、従来例において得られた電解質保持膜の断面写真である。

【図6】 図6は、従来例において得られた電解質保持\*

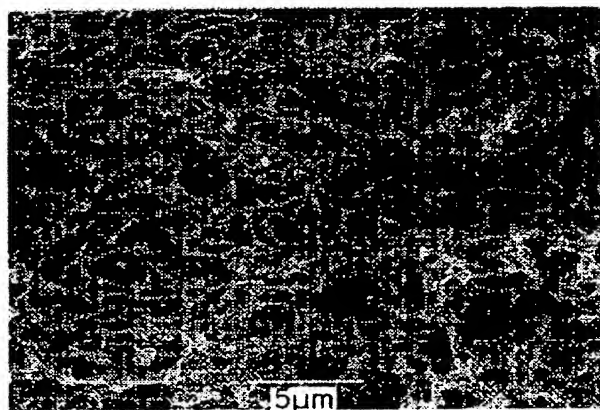
\*膜の断面写真である。

【図7】 図7は、従来例において得られた電解質保持膜の断面写真である。

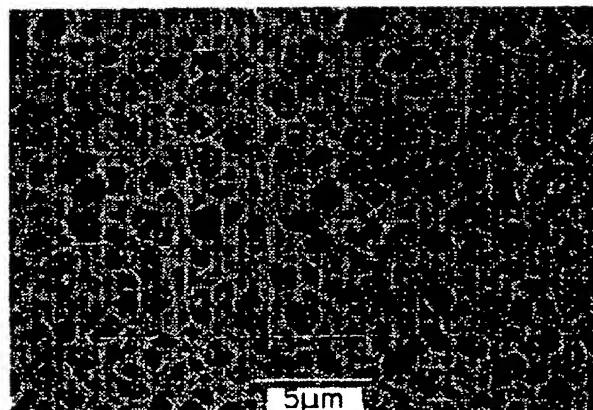
【図1】



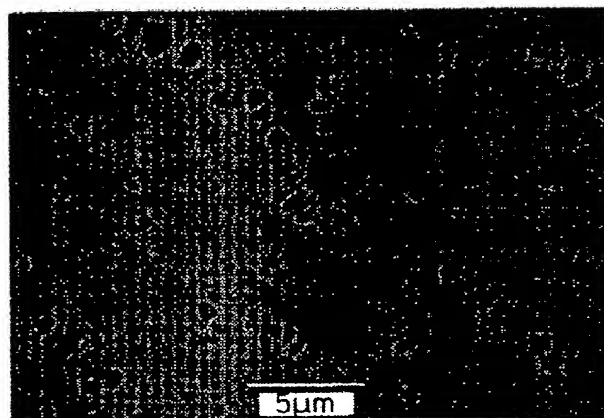
【図2】



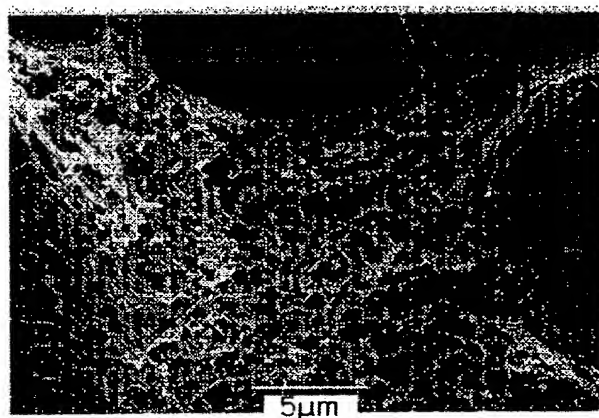
【図3】



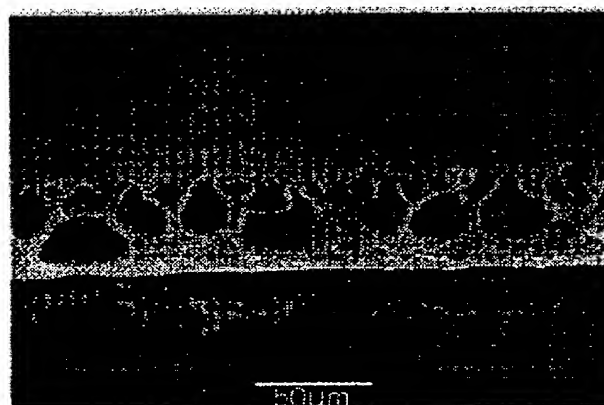
【図4】



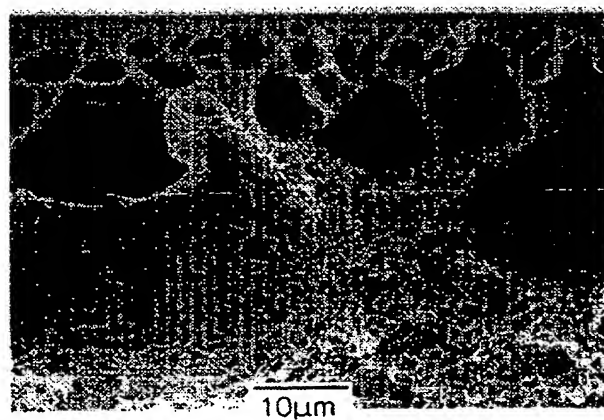
【図7】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 AA06 BB12 BB13 CC04 CC08  
CC11 EE02 EE15 EE28 HH03  
5H024 BB02 BB08 BB10 DD09 EE05  
EE09 FF14 FF31 GG08 HH13  
5H029 AJ01 AJ11 AM16 CJ02 CJ13  
CJ22 DJ04 DJ13 DJ14 EJ06  
EJ12 EJ14 HJ06